

γ 射线辐照对电熔石英玻璃介电性质的影响

高祀建 欧阳世翕

(中国建筑材料科学研究院, 北京 100024)

(2002 年 10 月 23 日收到, 2003 年 1 月 28 日收到修改稿)

讨论了 γ 射线照射对电熔石英玻璃的吸收光谱和介电谱的影响, 研究结果表明 γ 射线照射电熔石英玻璃, 不影响它的羟基含量, 增加色心浓度, 增加的倍数与样品有关, 将减小石英玻璃的 Cole-Cole 圆半径或介电常数.

关键词: 石英, 玻璃, 介电常数, 色心

PACC: 8120P, 7790, 6170D

1. 引言

石英玻璃以其低的热膨胀系数和在紫外区有较高的透过率, 成为空间光学、光刻印刷、惯性约束激光核聚变系统中不可缺少的光学材料^[1]. 在这些应用中, 石英玻璃经常处在紫外线、 γ 射线、中子或其他短波长射线场中, 这些短波长射线会改变石英玻璃的性质.

石英玻璃在短波长射线的高能量子轰击下, 其石英玻璃组成的原子、电子都要相对运动、改变它的能级结构, 从而改变石英玻璃的光学性质和介电性质. 短波长射线照射石英玻璃, 能产生色心, 改变石英玻璃的光学性质, 这是众所周知的^[1-3]. 短波长射线照射究竟对石英玻璃的介电性质有何影响, 至今尚无报道, 为此本文试图对其进行探索性研究.

2. 实验

本文实验中所用样品的原料、制造工艺、杂质含量列于表 1. 这两个样品皆采用天然石英原料, 电熔工艺, 成分略有不同. 主要差别是在石墨坩埚中熔炼时间不同. 长时间在高温(1800°C)缺氧条件下熔制, 可减少羟基含量. 抛光后的样品直径为 30mm, 厚度为 8mm, 计算电学和光学参数时, 应精确到 ± 0.05 mm. 介电常数测量, 在玻璃表面涂刷导电银浆作电极, 用导电胶将作为电极引线的银丝粘结在电极表面上. 辐照采用⁶⁰Co γ 射线源, 辐照剂量大约为 13 kGy/h \times 4h = 5.2 Mrad.

用中国科学院长春光机所生产的 N100 真空紫

外光谱仪测量 150—200nm 紫外透射光谱. 用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 19 UV/VIS/NIR 光谱仪测量 200—2900nm 紫外可见近红外光谱.

表 1 样品制造工艺、主要杂质及含量

样品号	原料	OH ⁻ /ppm	主要杂质 /ppm	杂质总量 /ppm	制造工艺
Nq1	天然水晶	5	Fe: 5 Al: 100 Ti: 1 Li, Na, K: 1—3	120	石墨坩埚真空 电熔(1800°C) 约 4h, 然后通 N ₂ 加压
Nq6	天然水晶	1	Fe: 1 Al: 15 Ti: 15 Li, Na, K: ≈ 1	35	石墨坩埚真空 电熔(1800°C) 约 300h, 然后 通 N ₂ 加压

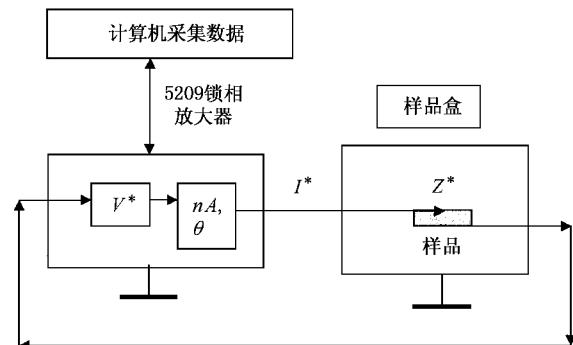


图 1 介电常数测量装置

介电常数测量装置示于图 1, 类同于参考文献[4, 5]. 采用美国 EG&G PAR 公司生产的 5209 型锁相放大器. 原理是输出一个频率为 f 、振幅为 V 、相位为 θ_V 的正弦波电压 V^* , 直接加在待测样品上, 此锁相放大器可以测量出通过样品的电流大小 I 和相

位 θ , 那么对于电流截面面积为 A 、电极距离(厚度)为 t 的样品介电函数 ϵ^* 的振幅 ϵ 和相位 θ 为

$$\epsilon = \frac{It}{\omega VA} = \frac{It}{2\pi fVA}, \theta = \theta_V - \theta_I + \frac{\pi}{2},$$

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'', \epsilon' = \epsilon \cos \theta, \epsilon'' = \epsilon \sin \theta.$$

这里的 j , “ $*$ ”, “ $'$ ”, “ $''$ ” 分别代表单位虚数、复数、复数的实部、复数的虚部。 ϵ' 和 ϵ'' 分别代表待测样品的介电函数的实部和虚部, 分别反映了材料的折射率和电导率。

3. 实验结果

图 2 是样品 Nq1 的介电谱, 这类似硅酸盐玻璃的介电谱^[6]。150Hz 和 5—15Hz 是两个拐点, 它们分别对应石英玻璃“块体区-表面区”界面和“表面区-电极区”界面。由于空气中的水蒸气分子冲击玻璃表面, 产生一个高阻表面层^[6], 因此, 石英玻璃在介电行为方面, 实际上是“玻璃-表面-电极”系统的表征。频率高于 150Hz 区域的介电谱反映了石英玻璃块体的介电性质, 称为块体区; 频率介于 10—150 Hz 区域的介电谱反映了石英玻璃表面层的介电性质^[6], 称为表层区; 频率低于 5—15Hz 区域的介电谱反映了石英玻璃电极附近空间电荷的极化^[6], 称为电极极化区。由此可知, 环境温度、湿度的变化将会影响低频的表层区和电极极化区的介电行为, 而不会影响高频的块体区的介电行为。事实上, 样品电极粘结好时的介电谱是不同于它放置一段时间之后的介电谱的, 见图 2, 它们之间的差别在低频区。粘结好电极的样品放置几天后, 由于环境中水蒸气分子的攻击而进入玻璃表层, 从而石英玻璃表面生成一个高阻层, 这就影响到石英玻璃低频介电常数^[6]。因此, 研究辐照对石英玻璃介电性质的影响时, 应该观察石英玻璃高频介电性质在辐照时发生的变化。

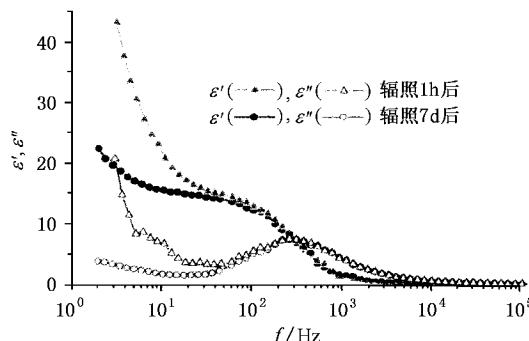


图 2 石英玻璃(Nq1)辐照后的介电谱

图 3 和图 4 分别是两个石英玻璃样品 Nq1 和 Nq6 在 γ 射线照射前后的介电谱和 Cole—Cole 图。

Cole-Cole 或 $\epsilon''-\epsilon'$ 曲线上的左边的圆弧对应着介电谱的高频块体区(图 3(b)), 而右边的尾对应着介电谱的低频表层区和电极区。低频尾受环境水分子对石英玻璃表面层的随机侵蚀的影响而摆动, 侵蚀时间越长, 电极-表面层同块体层差距越大, 它们的低频尾的差别亦越大, 而反映石英玻璃块体的高频圆弧则不受环境影响, 它只依赖于石英玻璃的性质。

石英玻璃的 Cole-Cole 图的圆弧符合如下方程^[7,8]:

$$\epsilon'(\omega) \approx \epsilon_0 + \frac{(\Delta\epsilon)_0}{1 + (\omega\tau)^2}, \epsilon''(\omega) \approx \frac{\omega\tau(\Delta\epsilon)_0}{1 + (\omega\tau)^2},$$

其中 $\epsilon_0 = \epsilon''(\infty)$, $(\Delta\epsilon)_0 = \epsilon'(0) - \epsilon''(\infty)$, τ 为弛豫时间。对本文所用的石英玻璃而言, $\epsilon_0 \approx 0$, $\tau \approx 0.0002$ — 0.0005 s, $\epsilon'(0)$ 和 $(\Delta\epsilon)_0$ 与样品有关。 $(\Delta\epsilon)_0$ 等于静态介电常数与高频介电常数的差, 代表石英玻璃的 Cole-Cole 圆弧的直径, 它不受环境变化的影响, 是描写石英玻璃块体性质的一个参数。

从介电谱是难找到辐照影响规律的(图 3(a)和图 4), γ 射线照射前后样品的低频区确实有差别, 但同环境因素引起的差别相比(图 2)就很难说图 3(a)和图 4 中的低频曲线的差别是辐照引起的。可是它们的 Cole-Cole 图差别确能说明是辐照引起的(图 3(b))。从图 3(b)可以看出, 同一个石英玻璃样品在 γ 射线照射后, 它的 Cole-Cole 圆弧就要减小, 这就是说 γ 射线照射将减小石英玻璃的介电常数。

图 5 和图 6 分别是这两个石英玻璃样品在 γ 射线照射前后的吸收光谱, 从表 2 可看出(本文采用的石英玻璃羟基含量很低, 在吸收光谱图上反映不明显)2720 nm 羟基吸收^[9]不受 γ 射线照射的影响, 这是可以理解的, 羟基含量是应该同辐照无关。 γ 射线照射石英玻璃, 引起介电常数的变化, 但没有羟基含量的变化, 这就意味着, 在 γ 射线照射引起的介电常数的变化中, 羟基是没有贡献的。

在本文的辐照条件下, 所用两个石英玻璃都变黑了, 从图 5 和图 6 也可以看出这点, γ 射线辐照后在可见区的 2.8 eV(440 nm) 和 2.25 eV(550 nm) 有强的吸收带, 其带尾一直延伸到近红外, 2.8 eV 吸收心的衰减速度比 2.25 eV 吸收心的快(图 6)。2.25 eV(550 nm) 吸收带属于杂质 Al 心^[2], γ 射线照射之前, 它没有出现, 这符合文献[2]的结果。样品 Nq1 的

2.25 吸收相对于 2.8eV 吸收更明显, 吸收位置也准确, 这是因为它的 Al 含量高的缘故. 样品 Nq1 的 4.14eV(300nm) 可能属于铝-碱金属杂质心^[10].

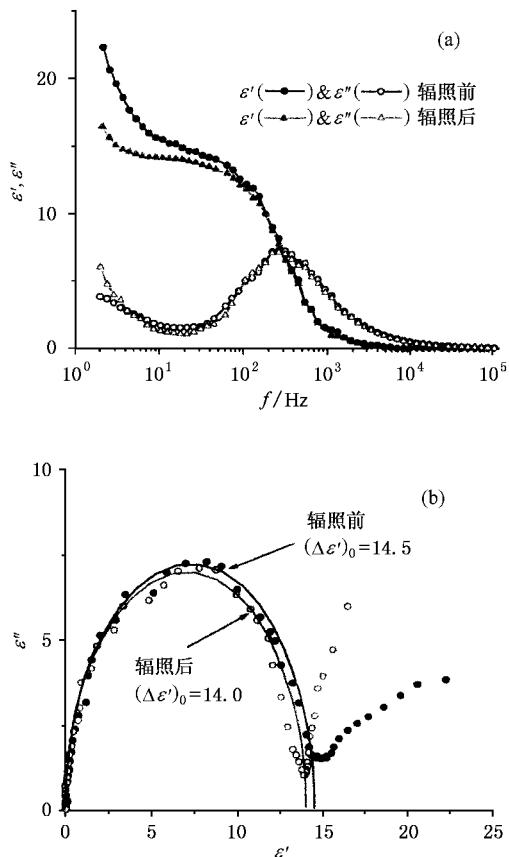


图 3 (a) 石英玻璃(Nq1)辐照前后的介电谱 (b) 石英玻璃(Nq1)辐照前后的 Cole-Cole 图(曲线:计算值 点:实验值)

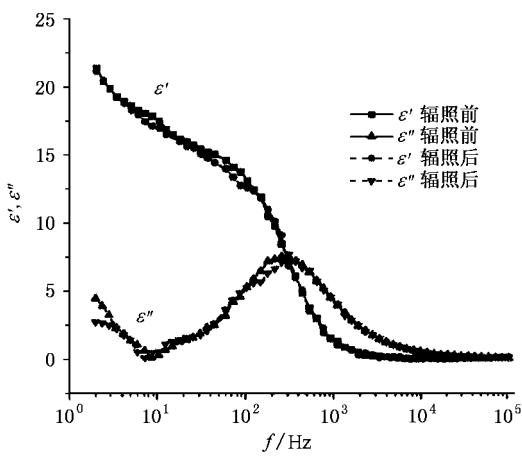


图 4 石英玻璃(Nq6)辐照前后的介电谱

未辐照的样品 Nq6 在 6.2eV(200nm) 有一个半宽度大约为 0.6eV 的强吸收带(图 6), 样品在辐照

之后, 这吸收峰的高度和宽度都增加了. 并已确证 6.2eV 强吸收带是钛杂质心^[11].

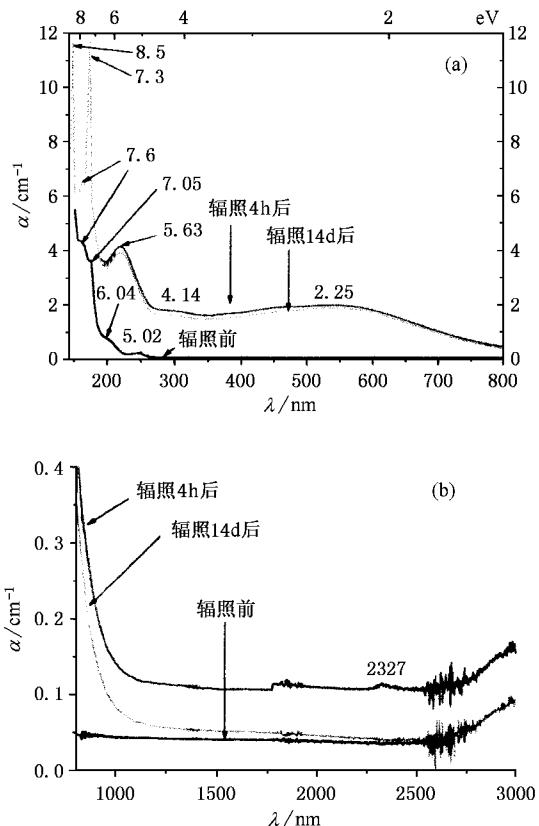


图 5 (a) 石英玻璃(Nq1)辐照前后的吸收光谱 (b) 石英玻璃(Nq1)辐照前后的吸收光谱

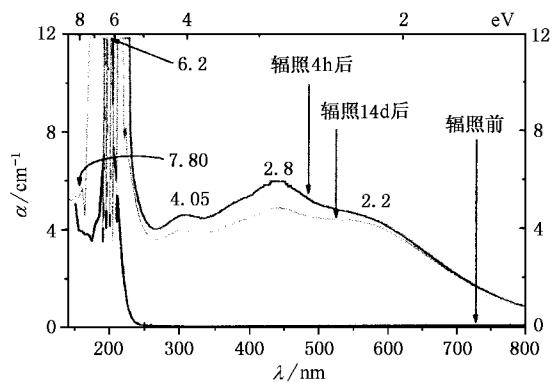


图 6 石英玻璃(Nq6)辐照前后的吸收光谱

样品 Nq1 在辐照前的吸收谱中已经有明显的缺氧色心 ODC(I)(7.6eV) 和 ODC(II)(5.0eV) (图 5(a))^[12], 表明它的生产工艺是缺氧气氛的. γ 射线照射之后, ODC(II) 消失了, 7.3eV(170nm) 的过氧自由基 POR (peroxy radical defect) 出现了, 这种色心只出现在低羟基的所谓的干石英玻璃中^[13]. 也

出现了 5.63eV(220nm) 吸收峰, 这可能是 E' 心^[3,12,14], 因为 E' 心是由 ODC(II) 和 ODC(I) 产生的^[14], 色心的深入研究将在另文中讨论^[11]。

每一种色心都有自己的吸收曲线, 色心越多, 吸收曲线的高度和宽度都越大; 在色心彼此不干扰的条件下, 色心浓度正比于吸收曲线下的面积^[15]。为简便起见, 直接用吸收曲线下的面积来描写色心的浓度, 称为相对浓度 C_R , C_R 是无量纲的, 它的数量级为

$$C_R = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \alpha(\lambda) d\lambda = \bar{\alpha}(\lambda_2 - \lambda_1)$$

$$\approx 1 \cdot \text{cm}^{-1} \times 10^2 \text{ nm} = 10^{-5}.$$

1cm³ 固体中大约有 $N = 10^{22}$ — 10^{23} 个分子^[7], 因此, 1cm³ 固体中大约有 $N C_R$ 个色心分子, 即 10^{17} — 10^{18} /cm³, 这同已报道的色心密度数量级是一致的^[11], 这就意味着, 相对浓度 C_R 代表了色心在物质中所占的比例。

表 2 石英玻璃的色心相对浓度

样品	辐照	$(\Delta\epsilon) \lambda$	$\alpha_{2720}/\text{cm}^{-1}$	$C_R/10^{-7}$
Nq1	辐照前	14.5	0.044	340
	辐照后	14.0	0.044	1470
Nq6	辐照前	15.2	0.040	647
	辐照后	15.0	0.040	3197

表 2 的最后一列是样品中的色心相对浓度。对同一个样品而言, γ 射线照射下, 有的色心消失了, 新的色心产生了, 色心总浓度增加了。样品 Nq1 的色心浓度增加为 4.3 倍, 小于样品 Nq6 的 4.9, 即 γ 射线照射产生色心的速度与样品有关。

3. 讨 论

γ 射线照射, 一方面, 使石英玻璃中的色心增多了, 另一方面, 使石英玻璃的 Cole-Cole 圆半径或介电常数减小了, 这意味着, 介电常数的减小与色心的增多有联系, 换言之, 石英玻璃中的色心会影响它的

介电性质。

色心是石英玻璃的一种缺陷, 而且绝大多数是同玻璃网络中的氧有关的缺陷^[1-3], 因此, 色心的存在必然使玻璃网络形变, 玻璃网络的形变必然改变石英玻璃中空间电荷的极化^[16], 即改变它的介电常数。这就是 γ 射线辐照后引起介电性质改变的本质。玻璃网络的形变越大, 它引起的空间电荷的极化也越强, 它对介电常数的贡献也就越大。Pb-W-P 玻璃系统中 W 增加玻璃网络形变增加, 从而介电常数增加, 当达到一定值后再增加 W 玻璃网络的形变将减小, 这将导致介电常数的下降^[16]。为此可假设在色心比较少的情况下, 随着色心浓度的增加, Si-O-Si 玻璃网络的形变随着增加, 对介电常数的贡献也随着增加, 即介电常数增大了, 当色心浓度增加到某一临界值时, 玻璃网络的形变达到最大。此时玻璃网络既不是典型的 Si-O-Si 网络, 也不是典型的 Si-□-Si 玻璃网络(“□”代表氧空位), 它对两者的偏移到最大, 色心浓度超过临界值继续增加, 玻璃网络愈接近典型的 Si-□-Si 玻璃网络, 玻璃网络的形变将减小, 石英玻璃的介电常数减少。

如果样品 Nq1 和 Nq6 在辐照前的色心浓度已经超过了它们的临界浓度, 因此, 辐照增加了它们的色心浓度, 必然导致它们的介电常数的减小, 这就解释了前面的实验结果。

色心浓度高, 介电常数小, 这一关系仅适用于同一个石英玻璃样品, 比较不同玻璃样品就不适用了。原因是介电常数有贡献的因素很多, 除去色心的贡献外, 还有电子、离子、感生等极化的贡献^[7], 这些贡献在不同样品中是不同的, 它就把色心的贡献掩盖了。

4. 结 论

γ 射线照射石英玻璃, 不影响它的羟基含量, 将增加色心浓度, 增加的倍数与样品有关, 将减小石英玻璃的 Cole-Cole 圆半径或介电常数。

[1] Marshall C D, Speth J A and Payne S A 1997 *J. Non-Cryst. Solids* **212** 59

[2] Lell E 1962 *Phys. Chem. Glasses* **3**(3)84

[3] Skuja L 1998 *J. Non-cryst. Solids* **239** 16

[4] Wang T J, Liu X D and Guan Q B 1996 *British Ceramic Transactions* **95**(6)241

[5] Wang T J, Yan L M and Tang Y Q 1998 *Phys. Chem. Glasses* **39**(2)87

- [6] Boulos E N , Lesikar A V and Moynihan C T 1981 *J. Non-cryst. Solids* **45** 419
- [7] J. D. Jackson , 1975 *Classical Electrodynamics* , 2nd Edition , John Wiley & Sons , Inc. p285 , 155
- [8] Huang K 1966 *Solid Physics* pp271—286(in Chinese) 黃 昆 1966 固体物理 第 271—286 页]
- [9] Shelby J E , Vitko J , JR and Benner R E 1982 *Comm. Am. Ceram. Soc.* C59
- [10] Trukhin A N and Fitting H J 1999 *J. Non-Cryst. Solids* **248** 49
- [11] Sijian Gao Shixi Ouyang 2003 *J. Chinese Ceramic Society* to be published
- [12] Imai H , Arai K , Imagawa H , Hosono H and Abe Y , 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12 772
- [13] Stathis J H and Kastner M A 1984 *Philosophical Magazine B* **49** 357
- [14] Boscaino R , Cannas M , Gelardi F M and Leone M 1996 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **116** 373
- [15] Schulman J H and Compton W D 1962 *Color Centers in Solids* (Pergamon Press) p56
- [16] Subbalakshmi P , Sastry P S and Veeraiah N 2001 *Phys. Chem. Glasses* **42** (4/5) 307

Dielectric behavior in electric melting-quartz glass irradiated by γ -ray

Gao Si-Jian Ouyang Shi-Xi

(*China Building Materials Academy ,Beijing 100024 , China*)

(Received 23 October 2002 ; revised manuscript received 28 January 2003)

Abstract

Dielectric behavior and optical absorption of quartz glasses before and after irradiating were investigated. Experimental results demonstrate that complex dielectric function of quartz glasses is changed by the irradiation. Its magnitude is decreased by the irradiation. In addition , the change in the dielectric function does not relate to the hydroxyl group in quartz glasses. Experiments also show that dielectric function is relating to the color centers in quartz glasses. Contribution of color center to dielectric function is dependent on its sort and amount in quartz glasses. Dielectric constant decreases with increasing the density of color center

Keywords : quartz , glass , dielectric , color center

PACC : 8120P , 7790 , 6170D